

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-155563
(43)Date of publication of application : 03.07.1991

(51)Int.CI. G03G 9/087
G03G 9/08

(21)Application number : 01-294036
(22)Date of filing : 14.11.1989

(71)Applicant : CANON INC
(72)Inventor : KASUYA TAKASHIGE
DOI SHINJI
GOSEKI YASUHIDE
KARAMI YUSUKE
MATSUMAGA SATOSHI
KAWAKAMI HIROAKI
YAMAZAKI MASUO

(54) THERMAL FIXING METHOD AND TONER FOR THERMAL FIXING

(57)Abstract:

PURPOSE: To shorten the time for waiting and to lower electric power consumption as well as to obviate the generation of offsetting by incorporating specific components into the toner and fixing the sensible images of the toner onto a recording material.

CONSTITUTION: The toner contg. at least the polyester resin which consists of etherified diphenols and arom. dicarboxylic acids as basic skeleton, is made into the network polymer skeleton by tervalent or higher valency polycarboxylic acids and/or tervalent or higher valency polyols, is further introduced with the alkenyl substn. dicarboxylic acids and/or alkyl substn. dicarboxylic acids in the polymer skeleton as the soft segment and has 5 to 60 acid value and the org. metal compd. contg. bivalent or higher valency metals at 0.2 to 6wt.% by the weight of the resin is used. The sensible images of the toner are heat fixed to the recording material. The offset is obviated in this way and the high-quality images are obtnd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



219950412895082250

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-82250

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)9月6日

(51) Int.Cl.⁶
G 03 G 9/087

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 03 G 9/08 3 3 1

請求項の数2(全12頁)

(21) 出願番号 特願平1-294036
 (22) 出願日 平成1年(1989)11月14日
 (65) 公開番号 特開平3-155563
 (43) 公開日 平成3年(1991)7月3日

(71) 出願人 99999999
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (72) 発明者 細谷 貴重
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
 ノン株式会社内
 (72) 発明者 土井 信治
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
 ノン株式会社内
 (72) 発明者 後関 康秀
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
 ノン株式会社内
 (74) 代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

審査官 菅野 芳男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加熱定着方法及び加熱定着用トナー

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】記録材にトナーの顕画像を加熱定着する方法において、該トナーが少なくとも、
 (A) エーテル化ビスフェノール類と、
 (B) 全酸成分中、30mol%以上の芳香族ジカルボン酸類と、
 (C) 全酸量に対し、5～40重量%のアルケニル置換ジカルボン酸類及び／又はアルキル置換ジカルボン酸類と、
 (D) 3価以上のポリカルボン酸類及び／又は3価以上のポリオール類とから形成された酸価5～60のポリエステル樹脂と、該樹脂に対して0.2～6重量%の2価以上の金属を含む有機金属化合物とを含有し、かつ着色成分および離型性成分を含有し、高架式フローテスターによるトナーの溶融粘度 η' が120℃～150℃の温度範囲の

2

いづれかの温度で 10^3 ～ 10^6 poiseであり、120℃、150℃の溶融粘度の自然対数 $\ln \eta'$ を温度に対してプロットした際に、そのグラフの傾きの絶対値が $0.501n$ (poise)/℃以下である特性を有し、さらに該離型性成分は、160℃における溶融粘度が1～250cpsの範囲である芳香族ビニルモノマー及び、不飽和脂肪酸または、不飽和脂肪酸エステルによりグラフト変性されたポリオレフィンであり全結合樹脂量に対し0.1～20重量パーセントを含有するものであり、

10 該トナーの顕画像を、固定支持された加熱体と該加熱体に対向圧接しつつフィルムを介して該記録材を該加熱体に密着させる加圧部材とにより記録材に加熱定着することを特徴とする加熱定着方法。

【請求項2】トナーの顕画像を、固定支持された加熱体と該加熱体に対向圧接し、且つフィルムを介して該記録

材を該加熱体に密着させる加圧部材とにより記録材に加熱定着する定着方法に使用されるトナーにおいて、少なくとも、

- (A) エーテル化ビスフェノール類と、
- (B) 全酸成分中、30mol%以上の芳香族ジカルボン酸類と、
- (C) 全酸量に対し、5～40重量%のアルケニル置換ジカルボン酸類及び／又はアルキル置換ジカルボン酸類と、
- (D) 3価以上のポリカルボン酸類及び／又は3価以上のポリオール類とから形成された酸価5～60のポリエステル樹脂と、該樹脂に対して0.2～6重量%の2価以上の金属を含む有機金属化合物とを含有し、かつ着色成分および離型性成分を含有し、高架式フローテスターによるトナーとしての溶融粘度 η' が120°C～150°Cの温度範囲のいずれかの温度で $10^3\sim10^6$ poiseであり、120°C, 150°Cの溶融粘度の自然対数 $\ln\eta'$ を温度に対してプロットした際に、そのグラフの傾きの絶対値が $0.50\ln(100/\text{poise})/^\circ\text{C}$ 以下であり、さらに該離型性成分は、160°Cにおける溶融粘度が1～250cpsの範囲である、芳香族ビニルモノマー及び、不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸エステルによりグラフト変性されたポリオレフィンであり、全結着樹脂量に対し0.1～20重量パーセントを含有すること

を特徴とする加熱定着用トナー。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、電子写真、静電印刷、磁気記録などにおいて、トナーで形成された顕画像を、記録材に定着させる定着方法及び該定着方法に用いられるトナーに関する。

【従来の技術】

従来、トナーの顕画像を記録材に定着する方法としては、所定の温度に維持された加熱ローラーと弾性層をして該加熱ローラーに圧接する加圧ローラーとによって、未定着のトナー顕画像を保持した記録材を挟持搬送しつつ加熱する熱ロール定着方式が多用されている。又、USP 3,578,797号記載のベルト定着方式が知られている。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述の従来多用されてきた熱ロール定着では、

(1) 热ローラーが所定温度に達するまでの画像形成作動禁止の時間、所謂ウエイト時間がある。

(2) 記録材の通過或は他の外的要因で加熱ローラーの温度が変動することによる定着不良及び加熱ローラーへのトナーの転移所謂オフセット現象を防止するために加熱ローラーを最適な温度に維持する必要があり、このためには加熱ローラー或は加熱体の熱容量を大きくしなければならず、これは大きな電力を要する。

(3) ローラーが低温度であるため、記録材が加熱ロ

ーラーを通過排出される際は、記録材及び記録材上のトナーが緩慢に冷却されるため、トナーの粘着性が高い状態となり、ローラーの極率とも相まって、オフセット或は記録材を巻き込むことによる紙づまりを生ずることがある。

(4) 高温の加熱ローラーが直接手に触れる構成となり安全性に問題があつたり、保護部材が必要であつたりする。

又、USP 3,578,797号記載のベルト定着方式においても前述の熱ロール定着の問題点(1), (2)は根本的に解決されていない。

又、本出願人は先にパレス状に通電発熱させた低熱容量の発熱体によって、移動する耐熱性シートを介してトナー顕画像を加熱し、記録材へ定着させる定着装置によってウエイト時間が短く低消費電力の画像形成装置を提案している。又、同様にトナーの顕画像を耐熱性シートを介して記録材へ加熱定着する定着装置において、該耐熱性シートが耐熱層と離型層或は低抵抗層を有することで、オフセット現象を有効に防止する定着装置を提案している。

しかしながら、優れたトナー顕画像の記録材への定着性、オフセットの防止等を達成しつつ、ウエイト時間が短く低消費電力である定着方法を実現するためには、上述の如き定着装置に加えて、トナーの特性に負うところが大きい。

即ち、本発明の目的は上述の如き問題点を解決し、ウエイト時間が実質的ない或は極めて短時間であり、かつ低消費電力でオフセット現象が発生せず記録材へのトナー画像の定着も良好である新規な加熱定着方法を提供するものである。

また、本発明の目的は、本発明中で提供される加熱定着方法において好ましく用いられる加熱定着用トナーを提供するものである。

更に本発明の別の目的は、高温の回転ローラーを使用しないことで、耐熱性特殊軸受けを必要としない加熱定着方法を提供するものである。

更に本発明の別の目的は、高温体に直接手を触ることのない定着装置構成を有することで、安全性に優れた或は保護部材を必要としない加熱定着方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段及び作用】

本発明は記録材に対してトナーの顕画像を加熱定着する方法において、該トナーが少なくとも、

- (A) エーテル化ビスフェノール類と、
- (B) 全酸成分中、30mol%以上の芳香族ジカルボン酸類と、
- (C) 全酸量に対し、5～40重量%のアルケニル置換ジカルボン酸類及び／又はアルキル置換ジカルボン酸類と、
- (D) 3価以上のポリカルボン酸類及び／又は3価以

上のポリオール類とから形成された酸価5～60のポリエステル樹脂と、該樹脂に対して0.2～6重量%の2価以上の金属を含む有機金属化合物とを含有し、かつ離型性成分および着色成分を含有し、高架式フローテスターによるトナーとしての溶融粘度 η' が120℃～150℃の温度範囲のいずれかの温度で 10^3 ～ 10^6 poiseであり、120℃、150℃の溶融粘度の自然対数 $\ln \eta'$ を温度に対してプロットした際に、そのグラフの傾きの絶対値が0.501n (poise) / °C以下である特性を有し、さらに該離型性成分は、160℃における溶融粘度が1～250cpsの範囲である、芳香族ビニルモノマー及び、不飽和脂肪酸または、不飽和脂肪酸エステルによりグラフト変性されたポリオレフィンであり、全結着樹脂量に対し0.1～20重量パーセントを含有するものであり、

該トナーの顕画像を、固定支持された加熱体と該加熱体に対向圧接しつつフィルムを介して該記録材を該加熱体に密着させる加圧部材とにより記録材に加熱定着することを特徴とする加熱定着方法に関する。

又本発明は、トナーの顕画像を、固定支持された加熱体と該加熱体に対向圧接し、且つフィルムを介して該記録材を該加熱体に密着させる加工部材とにより記録材に加熱定着する定着方法に使用されるトナーにおいて、少なくとも離型性成分と、着色剤と、

- (A) エーテル化ビスフェノール類と、
- (B) 全酸成分中、30mol%以上の中芳香族ジカルボン酸類と、
- (C) 全酸量に対し、5～40重量%のアルケニル置換ジカルボン酸類及び／又はアルキル置換ジカルボン酸類と、
- (D) 3価以上のポリカルボン酸類及び／又は3価以上のポリオール類とから形成された酸価5～60のポリエステル樹脂と、該樹脂に対して0.2～6重量%の2価以上の金属を含む有機金属化合物とを含有し、高架式フローテスターによるトナーとしての溶融粘度 η' が120℃～150℃の温度範囲のいずれかの温度で 10^3 ～ 10^6 poiseであり、120℃、150℃の溶融粘度の自然対数 $\ln \eta'$ を温度に対してプロットした際に、そのグラフの傾きの絶対値が0.501n (poise) / °C以下である特性を有し、さらに該離型性成分は、160℃における溶融粘度が1～250cpsの範囲である、芳香族ビニルモノマー及び、不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸エステルによりグラフト変性されたポリオレフィンであり、全結着樹脂量に対し0.1～20重量パーセントを含有する

ことを特徴とする加熱定着用トナーに関する。
本発明の加熱定着方法の構成上一つの特徴はエーテル化ジフェノール類と、芳香族ジカルボン酸類とを基本的骨格とし、3価以上のポリカルボン酸類及び／又は3価以上のポリオール類によりポリマー骨格を網状化し、さらにポリマー骨格中にアルケニル置換ジカルボン酸類及び／又はアルキル置換ジカルボン酸類をソフトセグメン

トとして導入した酸価が5～60のポリエステル樹脂と、該樹脂に対して0.2～6重量%の2価以上の金属を含む有機金属化合物とを少なくとも含有するトナーを用いることで、より低消費電力でトナーを記録材に加熱定着することができる。

前述のソフトセグメントが全酸量に対し5重量%未満のときは加熱定着のための消費電力が増大し、逆に40重量%を上回る場合はトナー粒子同志の凝集力が強くなり、保存安定性が悪化する。ポリマー骨格の網状化成分である

10 ポリカルボン酸類はポリエステル中に5～30重量%含まれていることが好ましく、ポリオール類は5重量%を越えないで含まれることが好ましい。

ポリカルボン酸類とポリオール類の合計が40重量%以上ではトナーの耐湿性が悪化し、環境変動によって帶電特性が不安定となり定着以前の画像形成時（現像時、転写時）に不良をきたす。又、トナーの製造工程における粉碎コストが上昇するとともに当然のことながら、トナーを加熱定着するためにより多くのエネルギーが必要となる。

20 逆にポリカルボン酸類、ポリオール類の合計量がポリエステル中で10重量%を下まわると、加熱定着工程でトナーの過剰溶融の傾向が現われはじめ5重量%以下では完全に転写紙中への浸み込み、裏移りや溶融トナーの広がりによる画像ニジミ等の欠点が顕著となる。

さらに、本発明のポリエステルの主要成分中、酸成分としては全酸成分中の30mol%以上、より好ましくは40mol%以上が芳香族ジカルボン酸類であること、アルコール成分としては全アルコール成分中、80mol%以上、より好ましくは90mol%以上がエーテル化ビスフェノール類

30 であることがトナーとしての帶電特性、耐久性、転写性等電子写真特性上から必要である。

又更に、上述のポリエステル樹脂の結着樹脂と、トナーを製造する際の熱混練工程で2価以上の金属を含む有機金属化合物を少量添加することで、本発明の加熱定着方法において、特にトナーの過剰溶融を効果的に防ぎ転写紙中への浸みこみ、裏移りや溶融トナーの広がりによる画像ニジミ等の欠点を有效地に阻止できることが判明した。

本発明者らの検討によると、ポリエステル樹脂の構成原料中の網状成分によるものとは異なり、金属イオナにより、「弱い架橋構造」をトナーにもたらし、定着に要する消費電力の増大が極めて少なくてすむ。但し本発明による、2価以上の金属を含む有機金属化合物の上述の効果は、ポリエステル樹脂中の芳香族性成分が多いもの程、又、ポリエステル樹脂の酸価が5～60の範囲で該金属化合物の添加量がより少量で済み、消費電力の増大、トナーの耐湿特性の悪化という欠点を併発しない。

従って本発明における該金属化合物の添加量はポリエステル樹脂に対して0.2～6重量%が好ましく、より好ましくは1～5重量%である。0.2%以下では実質的な効

果はなく、6重量%以上では無機性充填剤を多量に添加したときと同様、トナー自体の熱容量の増大による定着時における消費電力の増大を招き、又、ポリマーに比し固有抵抗の低い金属化合物が入る為にトナーに帶電能が相当減殺され、現像性が悪化する。又同様に耐湿性の悪化も明確に確認された。

本発明の加熱定着方法の構成上、更にもう一つの特徴は上述の特定のポリエステル樹脂を主結着樹脂として少なくとも上述の金属化合物を含有して得られたトナーの熱高架式フローテスターによる溶融粘度 η' が120°C~150°Cの温度範囲のいずれかの温度で 10^3 ~ 10^6 poiseでありしかも120°C, 150°Cでの溶融粘度の自然対数 $\ln \eta'$ を温度に対してプロットした際にそのグラフの傾きの絶対値

$$\eta' = \frac{T W'}{D W'} = \frac{\pi P R^4}{8 L Q} \text{ (poise)}$$

但し、

$$T W' = \frac{P R}{2 L} \text{ (dyne/cm²)}$$

$$D W' = \frac{4 Q}{\pi R^3} \text{ (sec⁻¹)}$$

η' : 見掛けの粘度 (poise)

TW' : 管壁の見掛けのずり反応 (dyne/cm²)

DW' : 管壁の見掛けのずり速度 (1/sec)

Q: 流出速度 (cm³/sec = ml/sec)

P: 押出圧力 (dyne/cm²) [10kgf = 980×10^4 dyne]

R: ノズルの半径 (cm)

L: ノズルの長さ (cm)

本発明の加熱定着方法に供されるトナーの120°C~150°Cにおける溶融粘度が 10^6 poiseをこえると、消費電力が増大し、定着不良やクイックスタートが困難になる等の欠点が現われる。本発明のポリエステル中の網状化成分の合計量が35重量%以上、或はトナー中に含まれる2価以上の金属を含む有機金属化合物の添加量が樹脂に対して10重量%以上の場合は150°Cにおいてもトナーの溶融粘度が 10^6 poiseを上回る場合がある。

逆に120°C~150°Cでのトナーの溶融粘度が 10^3 poise未満の場合は、トナー過剰溶融による欠点（裏移り、ニジミ等）が顕著となる。

本発明のポリエステル中の網状化成分の合計量が5重量%未満あるいはトナー中に含まれる2価以上の金属を含む有機金属化合物の添加量が樹脂に対して0.2重量%以上の場合は120°Cにおいても溶融粘度が 10^3 poiseを下回る場合がある。

また、本発明のトナーの120°Cと150°Cでの溶融粘度の自然対数 $\ln \eta'$ の温度にする傾きは、本発明のトナーの溶融粘度の温度変化に対する感受性を反映し、この傾きが絶対値で $0.50 \ln$ (poise) / °C以上ではフィルムにオフ

が $0.50 \ln$ (poise) / °C以下であることでより低消費電力でフィルムにオフセットすることなく、トナーを記録材に定着することができる。

粘度測定は第1図に示す高架式フローテスター（島津フローテスターCFT-500）を用い、先ず加圧成形器を用いて成形した約1.5gの試料3を一定温度下でプランジャー1により10kgfの荷重をかけ直接1mm、長さ1mmのノズル4より押し出すようにし、これによりフローテスターのプランジャー下降量（流出速度）を測定した。この流出速度を各温度（120~150°Cの温度範囲を5°C間隔）で測定し、この値より見掛け粘度 η' を次式により求めることができる。

$$\tan \theta = \frac{\ln \eta_a' - \ln \eta_b'}{t_b - t_a}$$

セッティングし易く、しかも定着画像の光沢が出すぎ画像品位が低下する。

更にこの傾きは本発明でのポリエステル樹脂中の網状化成分量、ソフトセグメント量、更に本発明のトナー中に添加される2価以上の金属を含む有機金属化合物量の量及びそれらの比率に依存し、本発明での請求範囲内でのそれぞれの使用量で定着性、オフセット性、画像性等が本発明の加熱定着方法において良好に達成される。

本発明において粘度の“傾き”は第2図に示されるように、グラフ中の t_a °Cにおける測定点と、 t_b °Cにおける測定点を直線で結び、

$$\tan \theta = \frac{\ln \eta_a' - \ln \eta_b'}{t_b - t_a}$$

により“傾き”を算出した値であり、これをスロープの“傾き”として近似して用いている。（ただし、 $\ln \eta_a'$ は t_a °Cにおける粘度の自然対数をとった値を示し、 $\ln \eta_b'$ は t_b °Cにおける値を示す。）

本発明に適用されるトナーの結着樹脂としてのポリエステル樹脂の構成原料であるエーテル化ジフェノールと使用可能なものは、ポリオキシスチレン(6)-2·2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリヒドロキシブチレン(2)-2·2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エニル)プロパン、ポリオキシエチレン(3)-2·2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)チオエーテル、ポリオキシエチレン(2)-2·6-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル、2'·3'·6-トリクロロ4'-ヒドロキシフェニルメタン、ポリオキシプロピレン(3)-2-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル、4-ヒドロキシフェニルエーテル、ポリオキシエチレン(2·5)-P·P-ビスフェノール、ポリオキシブチレン(4)ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ポリオキシスチレン(7)-ビス(4-ヒドロキシ

フェニル)エーテル、ポリオキシベンチレン(3)-2・2-ビス(2・6-ジアイオド-4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びポリオキシプロピレン(2・2)2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである。

エーテル化ジフェノールの一群はエーテル化ビスフェノールである。好ましい群のエーテル化ビスフェノールはエトキシ化又はプロポキシ化されたものであり、ビスフェノール1モル当たり2ないし3モルのオキシエチレン又はオキシプロピレンを有し、Rとしてプロピレン又はスルホン基をもつものである。この群の例はポリオキシエチレン(2・5)-ビス(2・6-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ポリオキシプロピレン(3)-2・2-ビス(2・6-ジフルオロー-4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びポリオキシエチレン(1・5)-ポリオキシプロピレン(1・0)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンである。

上式によって特徴づけられる群に入るエーテル化ビスフェノールの他の好ましい群は、ポリオキシプロピレン2・2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びポリオキシエチレン又はポリオキシプロピレン2・2-ビス(4-ヒドロキシ、2・6-ジクロロフェニル)プロパン(ビスフェノール1モル当たりオキシアルキレン単位数が2.1ないし2.5である)が挙げられる。

又、本発明のポリエステル樹脂の構成原料である芳香族系ジカルボン酸類としてはテレタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジフェニル-p・p'-ジカルボン酸、ナフタレン-2・7-ジカルボン酸、ナフタレン-2・6-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-p・p'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4・4'-ジカルボン酸、1・2-ジフェノキシエタン-p・p'-ジカルボン酸等が使用でき、それ以外の酸としては、マレイン酸、フマル酸、グリタル酸、シクロヘキサンカルボン酸、コハク酸、マロン酸、アジピン酸、メサコン酸、シトラコン酸、セバチン酸及びこれらの酸の無水物等が挙げられる。

又、本発明のポリエステル樹脂の構成原料であるアルケニル置換ジカルボン酸或はアルル置換ジカルボン酸としては、炭素数が6~18のアルケニル基或はアルキル基が置換されたマレイン酸、フマル酸、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、セバチン酸、アゼライン酸及びこれらの無水物エステル化物等が挙げられる。特にn-ドデセニルコハク酸、イソードセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、イソードデシルコハク酸、イソーオクチルコハク酸、n-オクチルコハク酸、n-ブチルコハク酸等が好ましい。

又、本発明のポリエステル樹脂の構成原料である3価以上のポリカルボン酸類としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロヘキサントリカルボン酸類、2・5・7-ナフタレントリカルボン酸、1・2・4-ナフタ

レントリカルボン酸、1・2・4-ブタントリカルボン酸、1・2・5-ヘキサトリカルボン酸、1・3-ジカルボキシル-2-メチレンカルボキシルプロパン、1・3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシルプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1・2・7・8-オクタントラカルボン酸及びそれらの無水物、エステル化物等が使用でき、3価以上のポリオール類としては、ソルビトール、1・2・3・6-ヘキサンテトール1・4-ソルビタン、ペンタエリスリートール、ジペンタエリストール、トリペンタエリストール、しょ糖、1・2・4-メシタトリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1・2・4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1・3・5-トリヒドロキシメチルベンゼン、エリトロ-1・2・3-ブタントリオール、トレオ-1・2・3-ブタントリオール等が挙げられる。

又、本発明トナーに使用可能な有機金属化合物としては2価以上の金属を含む有機性の塩類ないしは錯体類が挙げられる。有効な金属塩種としてはAl, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Zn等の多価性のものが挙げられる。有機金属化合物としては上記金属のカルボン酸塩、アルコキシレート、有機金属錯体、キレート化合物が有効で、その例としては、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムアセチルアセテート、鉄(II)アセチルアセトナート、3,5ジtert-ブチルステアリン酸クロム等があり、特にアセチルアセトン金属錯体、サリチル酸系金属塩が好ましい。

本発明に使用されるトナー中には上記構成材料からなるポリエステル樹脂以外に該ポリエステル樹脂の含有量より少ない割合で、しかも高架式フローステーによる溶融粘度 η' が120°C~150°Cの温度範囲のいずれかの温度で103~10⁶poiseから逸脱せず、しかも120°C, 150°Cの溶融粘度の自然対数($\ln \eta'$)を温度に対してプロットした際にそのグラフの傾きの絶対値が0.501n(poise)/°Cを越えないように、例えば、スチレンを主体とするビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、シリコン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等を含有させてもよい。

従来加熱ロール定着用のトナー中には、離型剤を含有させて熱ロールに対しての離型性を高めいわゆるオフセット現象を回避する技術は開示されている。例えば特公昭57-52574号公報、特開昭59-174853号公報、特開昭59-174854号公報、特開昭61-130957号公報、特開昭59-

11

189346号公報等が挙げられる。

本発明の加熱定着方法の構成上の特徴のひとつとしては離型性成分を含有することであり、該離型性成分は、芳香族ビニルモノマーと、不飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸エステルによりグラフト変性されたポリオレフィンであり、更には該離型性成分は、160°Cにおける溶融粘度が1~250cpsの範囲にあるものであり、全結着樹脂量に対し0.1~20重量パーセントを含有することである。

前記ポリオレフィンはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-デセン、4-メチル-1-ペントンなどの α -オレフィンの単独重合体又は2種以上の α -オレフィンの共重合体である。更にはポリオレフィンの酸化物も含まれる。

グラフト変性ポリオレフィンを合成するために使用される不飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸エステルとしては、メタクリル酸及びメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、メタクリル酸グリシジル等のメタクリレート類、アクリル酸及びメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ドデシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、シクロヘキシルアルキレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジブチルアミノエチルアクリレート、2エトキシアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレートなどのアクリレート類、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸及びモノエチルマレート、ジエチルマレート、モノプロピルマレート、ジブロピルマレート、モノブチルマレート、ジブチルマレート、ジ-2エチルヘキシルマレート、モノエチルフマレート、ジエチルフマレート、ジブチルフマレート、ジ-2エチルヘキシルフマレート、モノエチルイタコネート、ジエチルイタコネート、モノエチルシトラコネート、ジエチルシトラコネートなどの不飽和二塩基酸エステルなどをあげることができ、これらの1種又は2種以上を同時に用いることができる。

又芳香族ビニルモノマーとしてはスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2,4ジメチルスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチ

12

ルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロルスチレン等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を同時に用いることができること。

グラフト変性する方法としては、従来公知の方法を用いることができる。例えば前記ポリオレフィンと、芳香族ビニルモノマー及び不飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸エステルを溶液状態又は溶融状態で大気下、必要に応じ加圧下でラジカル開始剤の存在下で加熱して反応させることによりグラフト変性ポリオレフィンが得られる。芳香族ビニルモノマー及び不飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸エステルによるグラフト化は、両者を同時に用なうことも良く、個々に行なうことも良い。

グラフト化反応に用いる開始剤としては、例えはベンゾイルパーオキサイド、ジクロルベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、tert-ブチルパーエニルアセテート、クミンパーオキシエート、アソビス-イソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチレート、ジクミルパーオキサイド等を挙げることができる。

ポリオレフィンに対するグラフト化剤の割合は、ポリオレフィン100重量部に対し0.1~100重量部が好ましく、より好ましくは1~50重量部である。1重量部以下ではグラフト化の効果がほとんど発揮されず、また100重量部以上になるとポリオレフィンが本来持ちあわせている有利な性質を失うことになる。

また芳香族ビニルモノマーと不飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸エステルとの重量比として95:5~5:95が好ましく、より好ましくは、80:20~20:80である。不飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸エステルが多い場合は、ポリオレフィンの持つ離型効果が減少する傾向にあり、芳香族ビニルモノマーが多い場合には、ポリオレフィンのトナー中の分散性があまり向上しない。

本発明に使用されるグラフト変性ポリオレフィンの添加量としては、結着樹脂100重量部に対し、0.1~20重量部が好ましく、より好ましくは0.5~10重量部である。0.1重量部より少ないと十分な離型効果は発揮し得ず、又20重量部より多い場合にはトナーのブロッキング性が低下し易い。

又本発明に使用されるグラフト変性ポリオレフィンは、160°Cにおける溶融粘度が1~250cpsの範囲にあることが好ましい。1cps以下の場合にはトナーのブロッキングが発生し易くなり、250cps以上ではトナー中の変性ポリオレフィンの浸み出しが起こりにくくなり、離型効果が発揮されにくい。本発明の定着方法においては一般的には低い定着温度にする時程低い溶融粘度の離型性成分を用いることが好ましい。

本発明で言うところの溶融粘度は、B型回転粘度計による測定値を用いている。

使用するトナーが磁性微粒子を含有する磁性トナーとし

て用いられる場合には磁性微粒子としては磁性を示すか磁化可能な材料であればよく、例えば鉄、マンガン、ニッケル、コバルト、クロムなどの金属、マグネタイト、ヘマタイト、各種フェライト、マンガ合金、その他の強磁性合金などがあり、これらを平均粒径約0.05~5 μの微粉末としたものが使用できる。磁性トナー中に含有させる磁性微粒子の量は、磁性トナー総重量の15~70重量%（より好ましくは25~45重量%）が良い。

又本発明で使用するトナーには着色・荷電制御等の目的で種々の物質を添加することができる。例えば、カーボンブラック、鉄黒、グラファイト、ニグロシン、モノアゾ染料の金属錯体、群青、フタロシアニンブルー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、キナクリドン、各種レーキ顔料などである。

或は又、流動性向上剤としてコロイダルシリカ等をトナー中に10~40重量%含有させてもよい。もちろんこの流動性向上剤はトナーの外部に混合して用いてもよく、そのときの添加量は0.2~5重量%（対トナー重量）である。

本発明の加熱定着方法において、使用されるトナーは、DSCを用い10°Cから200°C迄の測定範囲で測定した結果、最初に現われる吸熱ピークの極大値が40°Cから120°Cを示すトナーが好ましく、特に55°Cから100°Cの特性を示すトナーがより好ましい。

更に、フィルムをトナー一定着面より剥離する時の温度が前記吸熱温度よりも高い温度であることが好ましく、更に好ましくは、前記吸熱温度よりも30°C以上（より好ましくは40~150°C）高い条件で剥離させること好ましい。

本発明での吸熱ピークの極大値を測定する方法としては、ASTM D-3418-82に準拠し算出する。具体的には、トナーを10~15mg採取し、窒素雰囲気下で室温から200°C迄、昇温速度10°C/minで加熱せしめた後、200°Cに10分間保持せしめ、次に急冷することで、予めトナーの前処理を行った後、再び10°Cに10分間保持せしめ10°C/minの昇温速度で200°C迄加熱し測定する。一般的には第3図に示すデーターが得られ、最初に現われる吸熱ピークの極大値を本発明において吸熱温度（T_b）と定義する。

本発明において加熱体は従来の熱ロールに比べてその熱容量が小さく、線状の加熱部を有するもので、加熱部の最高温度は100~300°Cであることが好ましい。

また、加熱体と加圧部材との間に位置するフィルムは、厚さ1~100 μmの耐熱性のシートであることが好ましく、これら耐熱性シートとしては、耐熱性の高い、ポリエステル、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PFA（テトラフルオロエチレン-ペーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、ポリイミド、ポリアミドなどのポリマーシートの他、アルミニウムなどの金属シート及び、金属シートと

ポリマーシートから構成されたラミネートシートが用いられる。

より好ましいフィルムの構成としては、これら耐熱性シートが離型層及び／又は低抵抗層を有していることである。

[実施例]

以下、添付図面に基づいて本発明の好ましい実施態様を説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。

10 第4a図に本発明の定着装置の構造図を示す。
 11は装置に固定支持された低熱容量線状加熱体であって、一例として厚み1.0mm、巾10mm、長手長240mmのアルミニ基板12に抵抗材料13を巾1.0mmに塗工したもので長手方向両端より通電される。通電はDC 100Vの周期20msecのパルス状波形で検温素子14によりコントロールされた所望の温度、エネルギー放出量に応じたパルスをそのパルス巾を変化させて与える。略パルス巾は0.5msec~5ms ecとなる。この様にエネルギー、温度制御された加熱体11に当接して、図中矢印方向に定着フィルム15は移動する。この定着フィルムの一例として厚み20 μmの耐熱フィルム、例えばポリイミド、ポリエーテルイミド、PES、PFAに少なくとも画像当接面にPTFE、PAF等のフッ素樹脂に導電材を添加した離型層を10 μmコートしたエンドレスフィルムである。一般的には総厚100 μより好ましくは40 μ未満。フィルム駆動は駆動ローラー16と従動ローラー17による駆動とテンションにより矢印方向にシワなく移動する。
 18はシリコンゴム等の離型性の良いゴム弾性層を有する加圧ローラーで総圧4~20kgでフィルムを介して加熱体30を加圧しフィルムと圧接回転する。転写材19上の未定着トナー20は、入口ガイド21により定着部に導かれ、上述の加熱により定着像を得るものである。
 以上はエンドレスベルトで説明したが第4b図の如く、シート送り出し軸24及び巻取り軸27を使用し、定着フィルムは有端のフィルムであっても良い。
 また画像形成装置としては複写機、プリンター、Fax等のトナーを用いて画像を形成する装置全ての定着値に適応するものである。
 低熱容量線状加熱体11において検温素子14で検出された温度がT₁の場合、抵抗材料13に対向するフィルム15の表面温度T₂はT₁とほぼ等しい。又フィルム15がトナー一定着面より剥離する部分におけるフィルム表面温度T₃は前記温度T₁とT₂とほぼ等しい温度である。
 以下本発明の実施例、比較例で使用されるポリエステル樹脂の製造例とその樹脂を結着樹脂としたトナーの製造例を挙げ説明するが、何ら本発明を限定するものではない。
 本発明のグラフト変性ワックスの一例を表-1に示す。
 (1) ポリエステル樹脂Aの製造例

15

ポリオキシプロピレン(2,2)- 2,2ビス(4-ヒドロキシ フェニル)プロパン	24.2重量部
ポリオキシエチレン(2,2)- 2,2ビス(4-ヒドロキシ フェニル)プロパン	33.0重量部
テレフタル酸	20.1重量部
n-ドデセニルコハク酸	9.7重量部
ピロメリット酸	13.0重量部

以上の構成原料を合計量で1500gを温度計、ステンレススチール製攪拌器、ガラス製窒素導入管及び流下式コンデンサーを備えた2L容量の4つ口丸底フラスに入れた。次いでフラスコをマントルヒーター中におきガラス導入管より窒素ガスを導入して反応器内を不活性雰囲気を保ち昇温した。その後、0.10gのジブチルチノキサイドを加え210℃に保ち12時間共縮合反応させポリエスチル樹脂を得た。この樹脂の酸価は12.0であった。

(2) トナーAの製造例

上述の製造例によるポリエスチル樹脂A100重量部、磁性粉(磁性酸化鉄)60重量部、有機金属錯体(3.5-ジターシャリップチルサリチル酸のクロム錯体)1重量部、本発明の離型剤1(表-1)4重量部を2軸混練押出機により溶融混練(混練温度140℃)した後、冷却し気流式粉碎機で粉碎し風力分級機により分級し、平均粒径約12μmの黒色微粉末を得た。この黒色微粉末15gを加圧成形器を用いて成形物の第1図に示す高架式フローテスターによる $t_a=120^\circ\text{C}$ における見掛粘度 η_a' 及び $t_b=150^\circ\text{C}$ における見掛粘度 η_b' は、それぞれ $1 \times 10^6 \text{ poise}$, $6 \times 10^3 \text{ poise}$ であり、又この見掛け粘度の自然対数 $\ln \eta'$ の温度に対する傾きの絶対値は $0.09 \ln (\text{poise}) / ^\circ\text{C}$ であった。

次いで、該黒色微粉末100重量部に対して、疎水性シリカ粉末を0.4重量部添加混合してトナーAを得た。更に、このトナーAの T_d は65℃であった。

(3) トナーBの製造例

トナーAの離型剤を本発明の離型剤6(表-1)に変えたのみで同様にトナーBを得た。

トナーBの溶融粘度特性はほぼトナーAと同等であった。

実施例1

第4a図に示す本発明の加熱定着器において、加熱体11の検温素子表面温度 t_1 は200℃、加熱部の抵抗材料の消費

16

電力は150W、加熱体11と加圧ローラー21間の総圧は13kg、加圧ローラーとフィルムのニップは3mm、定着フィルム18の回転速度は120mm/secに設定した。耐熱シートとしては記録材との接触面にPTFEに導電性物質を分散させた低抵抗の離型層を有する厚さ $20 \mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを使用した。この時加熱体の検温素子表面温度 T_1 が185℃に達するまで要した時間は約3秒であった。さらに、温度 T_2 は183℃であり、温度 T_3 は182℃であった。

評価方法として市販のキヤノン製複写機NP-270REの定着器を取りはずした改造機を用いトナーAの未定着画像を得た。記録材としては市販の複写機用紙キヤノンニュードライペーパー(キヤノン販売社)の $54 \text{ g}/\text{m}^2$ 紙を用いた。得られたトナーAの未定着画像を上記定着機により定着画像を得た。

定着画像の定着試験は、未定着画像を200枚連続通紙して定着画像を得、1, 10, 50, 100, 200枚目を $50 \text{ g}/\text{cm}^2$ の荷重をかけたシルボン紙で摺擦し、摺擦前後の画像濃度の低下率(%)で表わした。また耐オフセット試験は、未定着画像を連続定着させ、何枚の定着で定着画像あるいは定着フィルムが汚れるか評価をした。

その結果、定着性は200枚通紙の初期及び200枚目でもほぼ一定しており1~3%と良好であった。また耐オフセット性は20000枚の通紙後でも定着フィルム18及び加圧ローラー21表面へのトナー付着はほとんど見られなかつた。又得られた画像はニジミ、裏移りのない良好なものであった。

実施例2

トナーBを用い実施例1同様に定着試験を行つた。その結果トナーA同様トナーBは、定着性、耐オフセット性に優れたものであった。

(4) ポリエスチル樹脂Bの製造例

ポリオキシプロピレン(2,2)- 2,2ビス(4-ヒドロキシ フェニル)プロパン	29.5重量部
ポリオキシエチレン(2,2)- 2,2ビス(4-ヒドロキシ フェニル)プロパン	34.5重量部
テレフタル酸	22.0重量部
n-ドデセニルコハク酸	8.3重量部
ピロメリット酸	5.7重量部

以上を構成原料とする以外はポリエステルAと同様にしてポリエステルBを得た。この樹脂の酸価は21.5であった。

(5) トナーCの製造例

上述の製造例によるポリエステル樹脂B100重量部、本発明の離型剤7(表-1)4重量部、磁性粉(磁性酸化鉄)60重量部、有機金属化合物(アセチルアセトン鉄)0.5重量部、以上を2軸混練押出機により溶融混練(混練温度140°C)した後、冷却し気流式粉碎機で粉碎し風力分級機により分級し、平均粒径約12μmの黒色微粉末を得た。

この黒色微粉末15gを加圧成形器を用いて成形物の第1図に示す高架式フローテスターによる $t_a=120^\circ\text{C}$ における見掛け粘度 η_a' 及び $t_b=150^\circ\text{C}$ における見掛け粘度 η_b' は、それぞれ $6.0 \times 10^4 \text{ poise}$, $1.2 \times 10^3 \text{ poise}$ であり、又この見掛け粘度の自然対数 $\ln \eta'$ の温度に対する傾きの絶対値は $0.13 \ln (\text{poise}) / ^\circ\text{C}$ であった。

次いで、該黒色微粉末100重量部に対して、疎水性シリカ粉末を0.4重量部添加混合してトナーBを得た。さらに、このトナーCの $T_d=73^\circ\text{C}$ であった。

(b) トナーDの製造例

トナーCの離型剤を本発明の離型剤11(表-1)に変えたのみで他はトナーCと同様にトナーDを得た。

実施例3

実施例1において加熱体11の検温素子表面温度 t_1 を 190°C 、定着フィルムの回転速度を 150 mm/sec に設定する以外は実施例1と同様にトナーCを用い定着試験、耐オフセット試験を行い、定着性は1~3%と良好であり、耐オフセット性も2000枚まで良好であった。

20 また定着器のウェイトタイムも約3秒と実施例1と同様であり、このとき温度 T_2 は 188°C であり、温度 T_3 は 187°C であった。

又、得られた画像はニジミ、裏移りのない良好なものであった。

実施例4

実施例3において、トナーをトナーDとして定着試験を行った。その結果トナーDは定着性、耐オフセット性に関してトナーCと同様に優れたものであった。

(7) トナーEの製造例

30 ポリエステル樹脂A100重量部、磁性粉(磁性酸化鉄)60重量部、有機金属錯体(3.5ジターシャリーブチルサリチル酸クロム錯体)1重量部、未変性ポリエチレンワックス4重量部をトナーAと同様に混練、粉碎、分級しトナーDを得た。溶融粘度はトナーAと同等なものであった。

表-1 離型剤(グラフト変性ワックス)

	幹ポリマー	グラフト成分		η (粘度) at 160°C cp
		芳香族ビニルモノマー	不飽和脂肪酸(エステル)	
1	ポリエチレン(100)	スチレン(10)	2-エチルヘキシルアクリレート(3)	11
2	ポリエチレン(100)	スチレン(5)	n-ブチルメタクリレート(15)	7
3	ポリエチレン(100)	スチレン(8)	アクリル酸(2)	8
4	ポリエチレン(100)	スチレン(20)	ブチルアクリレート(20)	27
5	ポリエチレン(100)	ビニルトルエン(14)	n-ブチルメタクリレート(14)	15

	幹ポリマー	グラフト成分		η (粘度) at 160°Ccp
		芳香族ビニルモノマー	不飽和脂肪酸(エステル)	
6	エチレンポリプロピレン共重合体 (3/97)	スチレン (10)	2-エチルヘキシルアクリレート (4)	90
7	エチレンポリプロピレン共重合体 (3/97)	スチレン (9)	メタクリル酸2ヒドロキシルエチル (6)	85
8	エチレンポリプロピレン共重合体 (95/5)	スチレン (17)	ブチルアクリレート (13)	17
9	エチレンポリプロピレン共重合体 (95/5)	α -メチルスチレン (4)	ブチルアクリレート (6)	23
10	エチレンポリプロピレン共重合体 (95/5)	ビニルトルエン (11)	ジエチルイタコネート (13)	33
11	ポリプロピレン (100)	スチレン (10)	2-エチルヘキシルアクリレート (3)	110
12	ポリプロピレン (100)	スチレン (5)	n-ブチルメタクリレート (15)	32
13	ポリプロピレン (100)	スチレン (20)	ブチルアクリレート (20)	43
14	ポリプロピレン (100)	スチレン (9)	ジメチルアミノエチルメタクリレート (1)	93
15	ポリプロピレン (100)	ビニルトルエン (7)	ドデシルメタクリレート (7)	82

表中の()中は重量比

比較例 1

実施例1においてトナーをトナーEとして定着試験を行った。その結果、定着性は200枚通紙の初期及び200枚目でもほぼ一定しており3~5%とトナーA(実施例1)よりやや劣った結果となった。また耐オフセット性は、1000枚では、トナーAと同等であったが、20000枚の通紙後、加圧ローラー、定着フィルム表面へのトナーの付着が生じた。

[発明の効果]

以上のように本発明によるとオフセットもなく、高品質な画像を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

添付図面中、第1図は、トナーまたは結着樹脂の溶融粘度を測定するための高架式フロー テスターの概略的断面

図を示す。

第2図は、トナーまたは結着樹脂の粘度の自然対数の温度に対する傾きに関するグラフを示す図である。

第3図は、トナーの吸熱ピークを示すグラフである。

第4a図は、本発明の定着方法を実施するための定着装置30の概略的断面図を示し、第4b図は、本発明の別の態様の定着方法を実施するための定着装置の概略的断面図を示す。

11……加熱体、12……アルミニナ基板

13……抵抗材料、14……検温素子

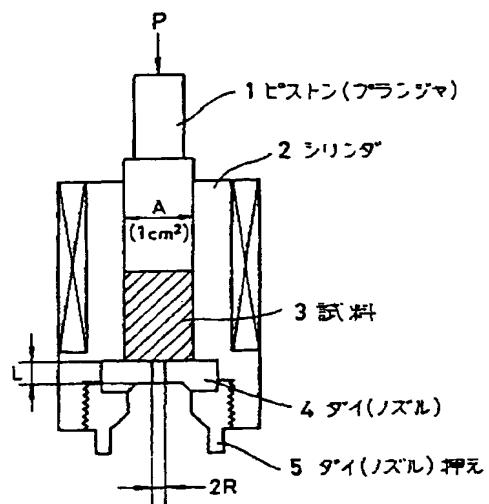
15……定着フィルム、16……駆動ローラー

17……従動ローラー、18……加圧ローラー

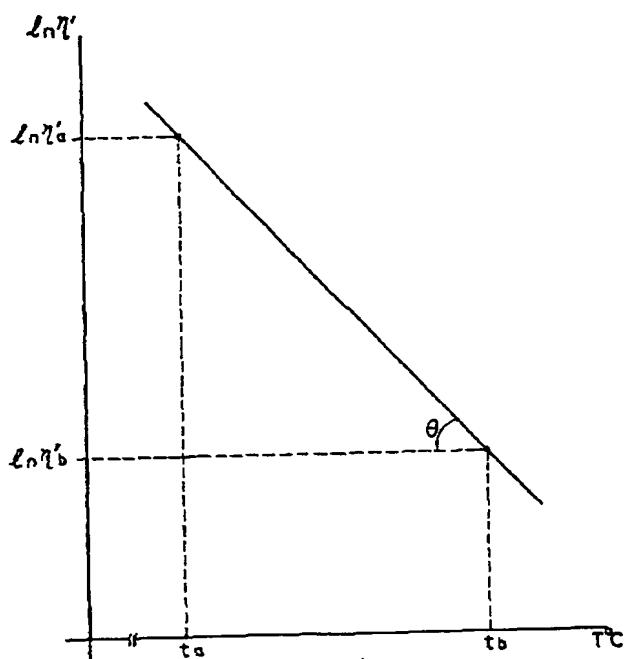
19……記録材、20……未定着トナー顕像

21……入口ガイド

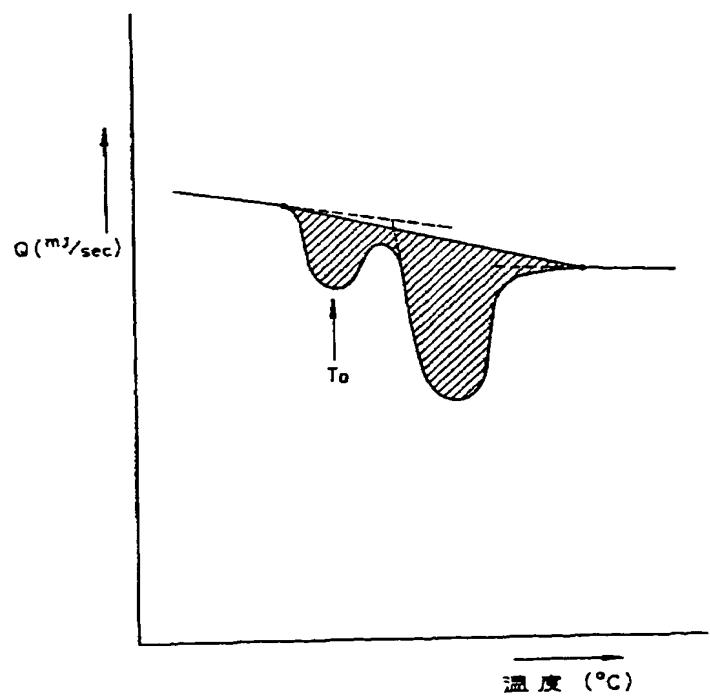
【第1図】



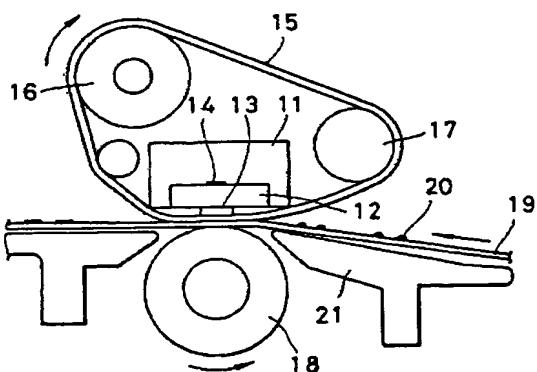
【第2図】



【第3図】



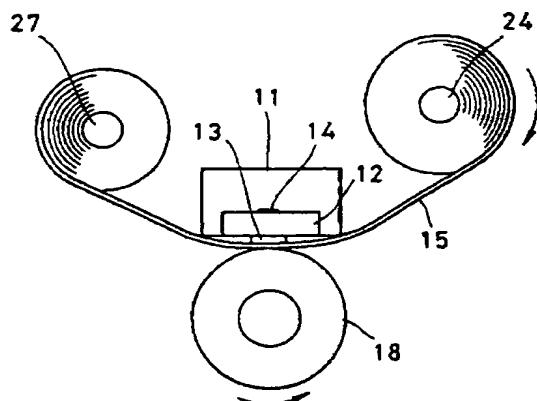
【第4a図】



23

24

【第4 b 図】



フロントページの続き

(72)発明者 唐見 雄介 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内	20 (72)発明者 山崎 益夫 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(72)発明者 松永 聰 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内	(56)参考文献 特開 昭60-254151 (JP, A) 特開 昭61-84657 (JP, A)
(72)発明者 川上 宏明 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内	特開 昭63-2074 (JP, A) 特開 昭63-75755 (JP, A) 特開 昭63-128363 (JP, A) 特開 昭58-100139 (JP, A) 特開 昭59-231547 (JP, A)